

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-174992

(43)Date of publication of application : 19.07.1988

(51)Int.Cl.

C07F 5/00

(21)Application number : 62-006363

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS
LTD

(22)Date of filing : 14.01.1987

(72)Inventor : OKADA ATSUNORI
WADA SEIGO
SHIOKAWA JIRO
ADACHI KINYA

(54) PRODUCTION OF EUROPIUM TYPE COMPLEX COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To readily obtain a chelate compound of Eu^{2+} and a β -diketone useful as a luminous substance for high-luminance discharge lamps, by heating a chelate compound of Eu^{3+} and a β -diketone to reduce Eu^{3+} .

CONSTITUTION: A chelate compound of trivalent europium and a β -diketone is heated preferably in vacuum, in an inert gas or a reducing atmosphere and the trivalent europium is reduced to give the aimed chelate compound of divalent europium and the β -diketone. For example, the chelate compound of Eu^{3+} and the β -diketone is fed to a reaction chamber, heated while sending a reducing gas to the reaction chamber and Eu^{3+} is reduced to form the chelate compound of Eu^{2+} and the β -diketone. The formed substance in a gas phase state is transported by a reducing gas to a cooling chamber and cooled to give the chelate compound of Eu^{2+} and the β -diketone in a solid phase state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or

PATENT ASSIGNEE(S): Adachi, Kinya
 SOURCE: Matsushita Electric Works, Ltd., Japan
 Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: Japanese
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 63174992	A2	19880719	JP 1987-6363	19870114
JP 06037421	B4	19940518		
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1987-6363	19870114

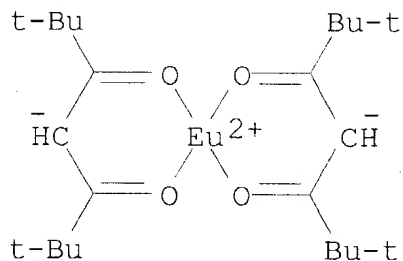
AB Eu(II)- β -diketone chelates (A) are prepd. by thermal redn. of Eu(III)- β -diketone chelates (B), optionally in the presence of reducing agents. A is heated in a flow of reducing gas, or with a reducing agent in an inert gas, to give B vapor that is cooled in the inert gas for solidification. Thus, Eu(C₁₁H₁₉O₂)₃ was heated in H to a temp. above its sublimation temp. to give Eu(C₁₁H₁₉O₁)₃.

IT 117725-54-9P

(prepn. of, by thermal redn. of europium(III)- β -diketone chelates)

RN 117725-54-9 HCAPLUS

CN Europium, bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato- κ O, κ O')-, (T-4)- (9CI) (CA INDEX NAME)



IT 117725-54-9P

(prepn. of, by thermal redn. of europium(III)- β -diketone chelates)

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-174992

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)7月19日

C 07 F 5/00

D-7457-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑬ 発明の名称 ユウロピウム系錯体化合物の製造方法

⑭ 特 願 昭62-6363

⑮ 出 願 昭62(1987)1月14日

⑯ 発 明 者 岡 田 淳 典 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑯ 発 明 者 和 田 成 伍 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
 ⑯ 発 明 者 塩 川 二 朗 大阪府吹田市青山台4-7-4
 ⑯ 発 明 者 足 立 吟 也 兵庫県神戸市東灘区御影町御影字滝ヶ鼻1345-9
 ⑰ 出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
 ⑱ 代 理 人 弁理士 石田 長七

明 細 書

1. 発明の名称

ユウロピウム系錯体化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 3価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物を加熱して3価のユウロピウムを還元させることによって2価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物を得るようにしたことを特徴とするユウロピウム系錯体化合物の製造方法。

(2) 3価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物の加熱を真空中で行うようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のユウロピウム系錯体化合物の製造方法。

(3) 3価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物の加熱を不活性ガス中で行うようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のユウロピウム系錯体化合物の製造方法。

(4) 3価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物の加熱を還元雰囲気中で行うようにし

たことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のユウロピウム系錯体化合物の製造方法。

(5) 3価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物および還元剤を加熱して3価のユウロピウムを還元させることによって2価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物を得るようにしたことを特徴とするユウロピウム系錯体化合物の製造方法。

(6) 3価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物および還元剤の加熱を真空中で行うようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第5項記載のユウロピウム系錯体化合物の製造方法。

(7) 3価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物および還元剤の加熱を不活性ガス雰囲気中で行うようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第5項記載のユウロピウム系錯体化合物の製造方法。

(8) 3価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物および還元剤を反応室に入れ、反応室に不活性ガスを流しながら加熱して3価のユウロ

ビウムを還元させることによって2価のユウロビウムと β -ジケトンとのキレート化合物を生成させ、気相状態のこの生成物質を不活性ガスにて冷却室に移送して冷却することにより固相状態の2価のユウロビウムと β -ジケトンとのキレート化合物を得るようにしたことを特徴とするユウロビウム系錯体化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[技術分野]

本発明は、2価のユウロビウムと β -ジケトンとのキレート化合物を合成するユウロビウム系錯体化合物の製造方法に関するものである。

[背景技術]

一般に、希土類金属は3価の陽イオンになるが、希土類金属であるユウロビウムは2価の陽イオンでも存在することが知られており、この2価のユウロビウムと β -ジケトンとのキレート化合物を放電ランプの発光物質として使用すれば、高輝度で高効率の放電ランプが得られることが確認されている。そこで、2価のユウロビウムと β -ジケ

β -ジケトンの一例として $C_{11}H_{13}O_2$ を用いた場合について説明する。まず、3価のユウロビウム(Eu^{3+})と β -ジケトン $C_{11}H_{13}O_2$ とのキレート化合物 $Eu(C_{11}H_{13}O_2)_3$ を原材料として第5図に示す製造装置の反応室1に入れ、反応室1内を真空雰囲気あるいは不活性ガス雰囲気にして原材料をキレート化合物の昇華温度以上に加熱して昇華させる。 β -ジケトン $C_{11}H_{13}O_2$ の場合、加熱温度を390℃以上に設定することにより、 β -ジケトン $C_{11}H_{13}O_2$ から熱により一部解離した炭素によって気相で還元反応が行われ、3価のユウロビウム(Eu^{3+})が2価のユウロビウム(Eu^{2+})に還元されて反応室1内に2価のユウロビウム(Eu^{2+})と β -ジケトン $C_{11}H_{13}O_2$ とのキレート化合物 $Eu(C_{11}H_{13}O_2)_2$ が生成された。

以下、本発明方法によって生成された物質(キレート化合物)が、2価のユウロビウム(Eu^{2+})と β -ジケトン $C_{11}H_{13}O_2$ とのキレート化合物 $Eu(C_{11}H_{13}O_2)_2$ であることを検証する検証方法について説明する。

トンとのキレート化合物の製造方法が検討されているが、2価のユウロビウムイオンは不安定なために、従来、 β -ジケトンとの安定なキレート化合物を製造することが困難であった。

[発明の目的]

本発明は上記の点に鑑みて為されたものであり、その目的とするところは、2価のユウロビウムと β -ジケトンとのキレート化合物を容易に得ることができるユウロビウム系錯体化合物の製造方法を提供することにある。

[発明の開示]

(実施例1)

3価のユウロビウム(Eu^{3+})と β -ジケトンとのキレート化合物を真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で加熱してキレート化合物を昇華させ、 β -ジケトンから熱解離した炭素により気相で3価のユウロビウム(Eu^{3+})を2価のユウロビウム(Eu^{2+})に還元して2価のユウロビウム(Eu^{2+})と β -ジケトンとのキレート化合物を得るようにした。(具体例)

第1図は加熱前の3価のユウロビウム(Eu^{3+})と β -ジケトンとのキレート化合物を254nmの紫外線で励起した場合の発光スペクトル分布を示しており、第2図に本発明方法によって生成された物質を254nmの紫外線で励起した場合の発光スペクトル分布を示している。第1図では、613nm近辺に発光強度のピークをもつ3価のユウロビウム(Eu^{3+})の発光が確認でき、第2図では、450nm近辺にピークをもつ2価のユウロビウム(Eu^{2+})の発光が確認できる。したがって、本発明方法によって2価のユウロビウム(Eu^{2+})の化合物が生成されていることがわかる。

次に、 $Eu(C_{11}H_{13}O_2)_3$ の発光メカニズムについて説明すると、励起光(例えば、254nmの紫外線)が $Eu(C_{11}H_{13}O_2)_3$ に照射されると、まず β -ジケトン $C_{11}H_{13}O_2$ がエネルギーを吸収し、そのエネルギーが3価のユウロビウム(Eu^{3+})に転移されて3価のユウロビウム(Eu^{3+})の発光が起こる。第3図は励起光を変化させたときの613nmの発光強度の変化を測定した結果を示して

おり、第3図より320nm近辺の励起光がEu(C₁₁H₁₃O₂)₃を発光させることがわかる。換言すれば、β-ジケトンC₁₁H₁₃O₂が320nm近辺の励起光を吸収し、3価のユウロピウム(Eu³⁺)にエネルギーを転移させ、そのエネルギーが3価のユウロピウム(Eu³⁺)を発光させるわけである。つまり、第3図に示す励起光スペクトル分布は、β-ジケトンC₁₁H₁₃O₂の特性を示していることになる。第4図は本発明により生成された物質の450nmの発光強度の変化を測定した結果を示しており、第3図と第4図の励起光スペクトル分布を比較すると、非常に良く似たスペクトル分布となっている。したがって、本発明方法によって生成された物質において、励起光を吸収して2価のユウロピウム(Eu²⁺)にエネルギーを転移させている物質はEu(C₁₁H₁₃O₂)₃の場合と同様のβ-ジケトンC₁₁H₁₃O₂であることが判明した。すなわち、本発明方法によって生成された物質は2価のユウロピウム(Eu²⁺)とβ-ジケトンとのキレート化合物Eu(C₁₁H₁₃O₂)₂である。

ト化合物Eu(C₁₁H₁₃O₂)₃の3価のユウロピウム(Eu³⁺)が還元剤にて2価のユウロピウム(Eu²⁺)に還元され、2価のユウロピウム(Eu²⁺)とβ-ジケトンC₁₁H₁₃O₂とのキレート化合物Eu(C₁₁H₁₃O₂)₂が生成された。

なお、生成された物質が2価のユウロピウム(Eu²⁺)とβ-ジケトンC₁₁H₁₃O₂とのキレート化合物Eu(C₁₁H₁₃O₂)₂であるかどうかの検証方法は実施例1と同様である。

(実施例3)

3価のユウロピウム(Eu³⁺)とβ-ジケトンとのキレート化合物および還元剤を反応室に入れ、反応室に不活性ガスを流しながらキレート化合物を加熱して昇華させ、気相で3価のユウロピウム(Eu³⁺)を2価のユウロピウム(Eu²⁺)に還元して2価のユウロピウム(Eu²⁺)とβ-ジケトンとのキレート化合物を生成し、気相状態の生成物質を不活性ガスにて冷却室に移送して冷却することにより固相状態の2価のユウロピウムとβ-ジケトンとのキレート化合物を得るようにした。

(実施例2)

3価のユウロピウム(Eu³⁺)とβ-ジケトンとのキレート化合物および還元剤を真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で加熱してキレート化合物を昇華させ、還元剤にて気相で3価のユウロピウム(Eu³⁺)を2価のユウロピウム(Eu²⁺)に還元して2価のユウロピウム(Eu²⁺)とβ-ジケトンとのキレート化合物を得るようにした。

(具体例)

β-ジケトンの一例としてC₁₁H₁₃O₂を用いた場合について説明する。まず、3価のユウロピウム(Eu³⁺)とβ-ジケトンC₁₁H₁₃O₂とのキレート化合物Eu(C₁₁H₁₃O₂)₃を原材料として、原材料のEu(C₁₁H₁₃O₂)₃のモル数以上のモル数の還元剤(例えば、炭素)とともに第5図に示す製造装置の反応室1に入れ、反応室1内を真空雰囲気あるいは不活性ガス雰囲気にして原材料のキレート化合物の昇華温度以上に加熱する。加熱温度を適当に設定(β-ジケトンC₁₁H₁₃O₂の場合は190℃)することにより、気相状態のキレ-

(具体例)

β-ジケトンの一例としてC₁₁H₁₃O₂を用いた場合について説明する。まず、3価のユウロピウム(Eu³⁺)とβ-ジケトンC₁₁H₁₃O₂とのキレート化合物Eu(C₁₁H₁₃O₂)₃を原材料として原材料のキレート化合物のモル数以上のモル数の還元剤とともに第6図に示す製造装置の反応室1に入れ、反応室1内に不活性ガスを流しながら原材料を加熱する。加熱によって昇華した気相状態のEu(C₁₁H₁₃O₂)₃と還元剤が反応することにより、3価のユウロピウム(Eu³⁺)が2価のユウロピウム(Eu²⁺)に還元されて2価のユウロピウム(Eu²⁺)とβ-ジケトンC₁₁H₁₃O₂とのキレート化合物Eu(C₁₁H₁₃O₂)₂が生成される。この気相状態のEu(C₁₁H₁₃O₂)₂は、不活性ガスの流れに乗って冷却室2に移送され、冷却室2にて冷却されることにより固相状態のEu(C₁₁H₁₃O₂)₂が得られた。

なお、生成された物質が2価のユウロピウム(Eu²⁺)とβ-ジケトンC₁₁H₁₃O₂とのキレート化合物

物 $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ であるかどうかの検証方法は実施例 1 と同様である。

(実施例 4)

3 価のユウロピウム(Eu^{3+})と β -ジケトンとのキレート化合物を還元雰囲気中で加熱し、気相で 3 価のユウロピウム(Eu^{3+})を 2 価のユウロピウム(Eu^{2+})に還元して 2 価のユウロピウム(Eu^{2+})と β -ジケトンとのキレート化合物を得るようにした。

(具体例)

β -ジケトンの一例として $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ を用いた場合について説明する。まず、3 価のユウロピウム(Eu^{3+})と β -ジケトン $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ とのキレート化合物 $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ を第 6 図に示す製造装置の反応室 1 に入れ、反応室 1 に還元性ガス(例えば、水素ガス)を流しながら加熱して $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ を昇華させ、気相で 3 価のユウロピウム(Eu^{3+})を 2 価のユウロピウム(Eu^{2+})に還元して 2 価のユウロピウム(Eu^{2+})と β -ジケトン $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ とのキレート化合物 $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ を生成する。

図は $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ の発光に対する励起光のスペクトル分布を示す図、第 4 図は本発明方法によって生成された物質の発光に対する励起光のスペクトル分布を示す図、第 5 図および第 6 図は本発明方法による製造装置例を示す図である。

代理人 弁理士 石 田 長 七

を生成する。生成された気相の $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ は還元性ガスの流れに乗って冷却室 2 に移送され、冷却室 2 でキレート化合物の昇華温度以下(β -ジケトン $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ を用いた場合には 190℃以下)に冷却されることにより固相状態の $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ が得られた。

なお、生成された物質が 2 価のユウロピウム(Eu^{2+})と β -ジケトン $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ とのキレート化合物 $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ であるかどうかの検証方法は実施例 1 と同様である。

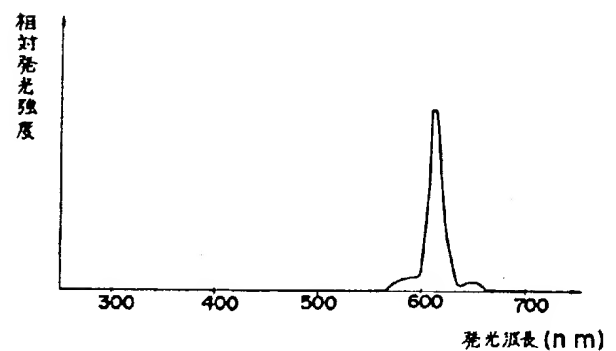
[発明の効果]

本発明は上述のように構成されており、高輝度放電ランプの発光物質として用いられる 2 価のユウロピウムと β -ジケトンとのキレート化合物を容易に得ることができるという効果がある。

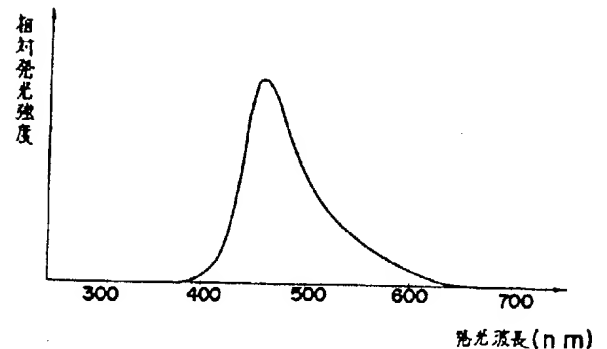
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ の 254nm の励起光による発光スペクトル分布を示す図、第 2 図は本発明方法によって生成された物質の 254nm の励起光による発光スペクトル分布を示す図、第 3

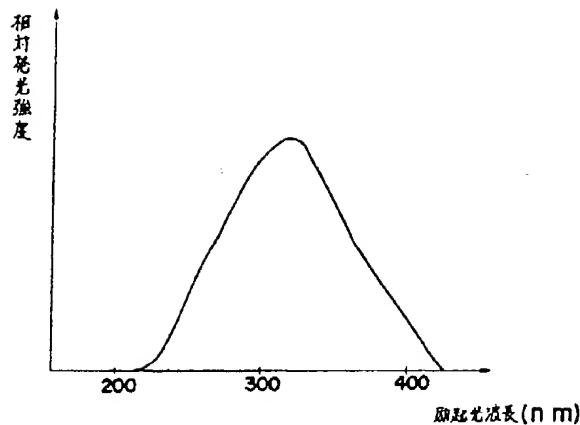
第 1 図



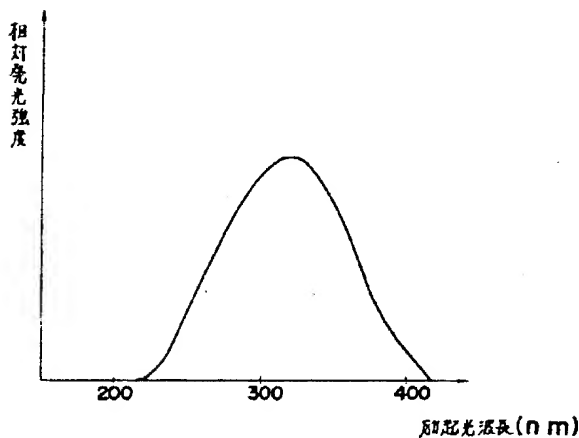
第 2 図



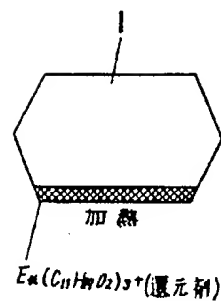
第3図



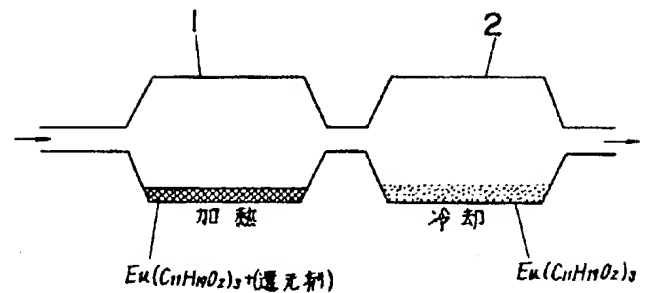
第4図



第5図



第6図



手続補正書（自発）

昭和62年3月20日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第6363号

2. 発明の名称

ユウロビウム系錯体化合物の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1048番地

名称 (583)松下電工株式会社

代表者 藤井 貞夫

4. 代理人

郵便番号 530

住所 大阪市北区梅田1丁目12番17号

(梅田ビル5階)

氏名 (6176)井理士 石田 長七

電話 大阪 06 (345) 7777 (代表)

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数 1

7. 補正の対象

明細書

8. 補正の内容

〔1〕本願の特許請求の範囲を以下のように訂正致します。

〔(1)3価のユウロビウムとβ-ジケトンとのキレート化合物を加熱して3価のユウロビウムを還元させることによって2価のユウロビウムとβ-ジケトンとのキレート化合物を得るようにしたことを特徴とするユウロビウム系錯体化合物の製造方法。

(2)3価のユウロビウムとβ-ジケトンとのキレート化合物の加熱を真空中で行うようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のユウロビウム系錯体化合物の製造方法。

(3)3価のユウロビウムとβ-ジケトンとのキレート化合物の加熱を不活性ガス中で行うようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のユウロビウム系錯体化合物の製造方法。

(4)3価のユウロビウムとβ-ジケトンとのキレート化合物の加熱を還元雰囲気中で行うようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のユウロビウム系錯体化合物の製造方法。

